Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Untersuchungen über die Holzsubstanz vom chemisch-physiologischen Standpunkte

von

Dr. **Viktor Grafe.**

Arbeiten des pflanzenphysiologischen Institutes der k. k. Wiener Universität.

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Juni 1904.)

In den allerersten Jugendstadien besteht bekanntlich die Wand der Holzzellen unserer Holzgewächse aus fast reiner Zellulose. »Verholzt« nennt man diese Zellen aber erst dann, wenn, wie dies im Laufe der Entwicklung sehr bald geschieht, gewisse Substanzen in die Zellulose der Zellwand eingelagert erscheinen, welche deren chemische und physikalische Eigenschaften bedeutend verändern. Diese ganz charakteristischen Änderungen haben schon frühzeitig das Interesse naturwissenschaftlicher Forschung auf diese Substanzen gelenkt, ohne daß eigentlich bis heute sichere Anhaltspunkte für ihre Identifizierung gewonnen werden konnten. Da durch die im folgenden zu beschreibenden Untersuchungen die Frage ihrer Lösung nahe gebracht erscheint, ist es vielleicht nicht ohne Interesse, einen kurzen historischen Abriß über die bisherigen diesbezüglichen Bemühungen zu geben.

Als einer der ersten, welcher die Zellulose als Grundsubstanz der Zellmembran erkannte, muß Payen[1] genannt werden; von diesem Forscher wurden die chemischen Individuen, welche die Verholzung bewirken, »inkrustierende Sub-

[1] Annales des sciences naturelles, T. II, Bot. 1839, 1840, T. XIV, 1841, T. XVI; Mémoires sur les développements des végétaux 1844.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

stanzen« genannt, ein Ausdruck, der auch heute noch gebraucht wird und in sich die Anschauung schließt, daß diese Substanzen — oder vielmehr Substanz, denn Payen spricht stets nur von »matière ligneuse« — dem Zellulosekörper mechanisch infiltriert seien. Er fand diese Substanz reicher an Kohlenstoff und Wasserstoff als Zellulose, für die er die Formel $C_{12}H_{20}O_{10}$ aufstellt. Ihre Gegner fand diese Theorie in Schleiden, welcher behauptete, die Verholzung beruhe lediglich auf einer Verschiedenheit der membranbildenden Substanzen und in Frémy, der ebenfalls die Lehre von der Zellulose als Grundsubstanz und der inkrustierenden Substanzen als verholzenden Agenzien ablehnte.

Erst Kabsch[1] nahm wieder den Payen'schen Standpunkt auf, ging aber einen Schritt weiter, indem er die Verholzung nicht als mechanische Inkrustation, sondern als chemische Veränderung der Zellulose erklärte. Auf dieser Anschauung fußend, entdeckte F. Schulze, von dem auch eine einheitliche Bezeichnung für die inkrustierenden Substanzen — »Lignin« — stammt, eine Methode, dieses Lignin quantitativ zu bestimmen.[2] Die verholzten Membranen werden längere Zeit in der Kälte mit Salpetersäure + chlorsaurem Kali behandelt, durch welche Mazeration das Lignin vollständig aus der Membran herausgelöst wird, so daß reine Zellulose zurückbleibt; aus der Differenz der ursprünglichen Holzquantität und der so gewonnenen Zellulose wird die inkrustierende Substanz bestimmt. Sachsse[3] findet es wahrscheinlich, daß je nach den Umständen, unter welchen die Umwandlung der Zellulose erfolgt, eine sehr große Anzahl verschiedener Substanzen aus dieser hervorgehe, die sämtlich in der Membran verbleiben. Er vertritt auch wieder den Payen'schen Standpunkt der molekular-mechanischen Infiltration der Zellulose durch das aus ihr hervorgegangene Lignin und begründet ihn durch den Umstand, daß zur Spaltung einer Zellulose-Ligninverbindung wohl schon viel weniger energische Mittel ausreichen müßten als Behandlung mit

[1] Pringsheim's Jahrb. der wissensch. Botanik III.

[2] Chem. Centr. Bl. 1857, 321.

[3] Sachsse, Chemie und Physiologie der Farbstoffe etc. 146.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Schulze'scher Mischung, während eine hartnäckige molekulare Inkrustation sehr wohl die Notwendigkeit so durchgreifender Medien erkläre. J. Sachs[1] stellt sich vor, das Lignin bleibe an jener Stelle der Zellwand, wo es sich durch teilweise Umwandlung der Zellulosemoleküle bilde. Die Anschauung, daß die Verholzung in einer chemischen Verbindung der Zellulose mit ihren Umwandlungsprodukten bestehe, haben zuerst Cross und Bevan in ihrer Monographie »The chemistry of Cellulose« mit Nachdruck vertreten.

Bis zum Jahre 1866 gab es keine spezifische Reaktion für das Lignin. Während bekanntlich reine Zellulose in Kupferoxydammoniak löslich ist, durch Jod und Schwefelsäure blau, durch Chlorzinkjodlösung violett gefärbt wird, bleiben alle diese Reaktionen bei der verholzten Membran aus. An diesem Ausbleiben der charakteristischen Zellulosereaktionen wurde, abgesehen von den anatomischen Merkmalen, die verholzte Zelle bis 1866 erkannt. Ein völliger Umschwung dieser unsicheren Verhältnisse trat ein, als Wiesner[2] im schwefelsauren Anilin ein untrügliches Reagens auf Verholzung fand. Wohl hatte gelegentlich Runge mitgeteilt, daß durch gewisse Anilinsalze das Holz eines Fichtenspanes gelb gefärbt werde. Doch erst Wiesner erkannte mit genialem Blick, daß diese Reaktion — Goldgelbfärbung der verholzten Membranen mit schwefelsaurem Anilin — der Holzsubstanz selbst eigentümlich sei, von reiner Zellulose aber nicht geliefert werde und wurde so der Schöpfer der ersten Holzreaktion, welche zunächst als erstes untrügliches Kriterium für die Verholzung einer Membran für die botanische Methodik hervorragendste Bedeutung gewann. Sie war es aber auch, welche bald eine für Botanik und Chemie gleich wichtige Frage ins Rollen brachte, die Frage nach der chemischen Beschaffenheit der Holzsubstanz. Dieses Problem gewann an Interesse, als Wiesner bald darauf eine weitere, in ihrer Schärfe noch prägnantere Reaktion auf Verholzung entdeckte. Im Jahre 1877 fand

[1] Experimentalphysiologie.

[2] Karsten's bot. Untersuchungen, Bd. I, S. 120, 1866.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

v. Höhnel,[1] daß sich verholzte Zellen mit Kirschholzextrakt intensiv rot bis rotviolett färben; er nannte das Agens des Extraktes, welches diese charakteristische Färbung bedingte, »Xylophilin«, ohne es chemisch identifizieren zu können. Wieder war es Wiesner, dem diese Identifizierung in überraschend kurzer Zeit gelang, denn schon 1878 vermochte er zu zeigen,[2] daß die wirksame Substanz des Xylophilin Phloroglucin oder ein Gemenge desselben mit Brenzkatechin sei, welches auf Zusatz konzentrierter Salzsäure die obgenannte intensive Färbung der verholzten Membranen hervorruft. Ähnlich wirken Brenzkatechin und Resorcin für sich in Verbindung mit Salzsäure. Diese wertvolle Entdeckung, welche ein sicheres und dabei bequemes Erkennen der Verholzung verbürgte, fand denn auch sehr bald allgemeine Anerkennung in der wissenschaftlichen Praxis und gehört heute zu den allergewöhnlichsten Operationen des Botanikers. In der Folge wurde von verschiedenen Forschern eine ganze Reihe von Holzstoffreagenzien gefunden, die auf die verholzte Membran im Vereine mit einer Mineralsäure ähnliche Wirkung ausüben wie das Phloroglucin, im übrigen auch fast stets mehr oder minder nahe Verwandte des letzteren vorstellen. So führt Lippmann[3] die rotviolette Reaktion des Orcin, Ihl[4] die blaugrüne des Thymol und Pyrogallol an, welche letztere übrigens auch schon Wiesner nennt. Gelbgrüne bis reingrüne Reaktion geben Kresol, α-Naphthol, Anisol, Guajakol, kirschrote Pyrrol, Indol,[5] Skatol und Karbazol.[6] Die Möglichkeit, mit dem Phloroglucinreagens Verholzung bequem und untrüglich zu konstatieren, brachte schließlich den Gebrauch mit sich, den positiven Ausfall der Phloroglucinreaktion einfach mit »Verholzung« auch im physikalischen Sinn des Wortes gleichzusetzen und nicht

[1] Sitz. Ber. der Akad. der Wissensch., Wien, Bd. LXXVI.

[2] Sitz. Ber. der Akad. der Wissensch., Wien, Bd. LXXVII.

[3] Cit. bei Wiesner.

[4] Chem. Zeitung, 1885, p. 266.

[5] Ann. der Chemie und Pharmazie. Baeyer, Bd. 140; Niggl, Mikrochem. Unters. der Universität München, Regensburg, 1881.

[6] Mattirolo, Zeitschr. für wiss. Mikroskopie, Bd. 2, p. 354, 1885.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

zu beachten, daß ja die rotviolette Färbung mit Phloroglucinsalzsäure offenbar das Produkt einer Kondensation des Phloroglucin mit einem oder mehreren Körpern der Holzsubstanz ist, welche unter Vermittlung der Salzsäure mit diesem Reagens sich in der bezeichneten Weise zu vereinigen vermögen.

Das stets im Auge zu behalten, ist darum von Wichtigkeit, weil ja im Lebensprozeß der Pflanze eventuell auch an anderer Stelle dieselben oder ähnliche Substanzen gebildet werden können wie in der Holzsubstanz, so daß auch hier die Phloroglucinreaktion positiv ausfallen müßte, ohne daß gleichzeitig auch die physikalischen Bedingungen für Verholzung gegeben wären. Die Frage nach chemischer Sicherstellung der Substanz, welche die Ligninreaktionen hervorruft, ist mehrfach gestellt worden.

Schon im Jahre 1874 hatten Tiemann und Haarmann[1] festgestellt, daß die längstbekannte Reaktion auf Phenol mittels eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspanes von geringen Mengen Koniferin herstamme und zeigten auch, daß Koniferin mit Phenol und Salzsäure, zumal im direkten Sonnenlichte eine intensive Blaufärbung gibt. Ihre Untersuchungen wurden von Tangl[2] bestätigt, worauf v. Höhnel[3] auf Grund ausgedehnter Versuche das Vorkommen des Koniferin als ständigen Begleiters der Holzsubstanz sehr wahrscheinlich machte. Doch auch hier war es wiederum Wiesner, welcher der Forschung den richtigen Weg gewiesen hat. Unter seiner Leitung führte M. Singer[4] die erste Arbeit durch, welche sich mit der Eruierung der chemischen Zusammensetzung der Holzsubstanz befaßte. Fußend auf der primitiven Tatsache, daß ein Holzbrettchen beim Erhitzen einen intensiven Vanillingeruch erkennen läßt, versuchte Singer die Ligninsubstanz, in der Annahme von deren Identität mit Vanillin, durch monatelanges Kochen mit Wasser aus dem Holze zu gewinnen. Wiewohl es

[1] Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Berlin, 1374, p. 608 ff.

[2] Flora, 1874, p. 239.

[3] Sitz. Ber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. 76/I., p. 663, 1877.

[4] Beiträge zur näheren Kenntnis der Holzsubstanz und der verholzten Gewebe. Sitz. Ber. der kaiserl. Akad. der Wissensch., Wien, Bd. 86/I., p. 345, 1882.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ihm auf diesem Wege nicht gelang, die fragliche Substanz zu isolieren, durfte doch die große Wahrscheinlichkeit der aufgestellten Vermutung ausgesprochen werden auf Grund der Ergebnisse: daß der Extrakt deutlich nach Vanillin roch, mit Phloroglucinsalzsäure die Holzreaktion gab und daß reines Vanillin mit demselben Reagens behandelt, ganz ähnliche Färbungen liefert. Neben Vanillin wurde auch in Bestätigung der Versuche v. Höhnel's das Koniferin als Bestandteil der Holzsubstanz angegeben und gleichzeitig auf die Arbeiten von Tommaso und D. Tommasi verwiesen,[1] wonach die Blaufärbung mit Phenol-Salzsäure durch Zusatz von Kaliumchlorat wesentlich beschleunigt wird. Ferner eine Gummiart und ein mit Salzsäure sich gelbfärbender Körper. Hoffmeister[2] behandelte Holz mit konzentrierter Salzsäure und 5 bis 20%iger Natronlauge abwechselnd. Der Extrakt wies intensiven Vanillingeruch auf und zeigt auch deutlich die Phloroglucinreaktion, doch konnte auch hier die chromogene Substanz nicht isoliert werden. Lindsey und Tollens[3] fanden, daß der Alkoholauszug der Sulfitablauge, wie sie die Zellulosefabriken, welche nach dem Mitscherlich'schen Calciumbisulfitverfahren arbeiten, abfließen lassen, nach der Hydrolyse mit Schwefelsäure stark nach Vanillin roch und die entsprechende rote Färbung mit Phloroglucin-Salzsäure gab. Auch Cross und Bevan sprechen von Vanillinvorkommen in der Sulfitablauge.

Scheibler[4] und Lippmann[5] konstatierten das Vorkommen des Vanillin in der Zuckerrübe, Reinke[6] ebenso in der Kartoffel. Nach der Angabe eines Anonymus[7] läßt sich aus den Natronablaugen, wie sie bei der älteren Zellstoffabrikation nach Hoppe-Seyler abfallen, nach dem Ansäuern Vanillin gewinnen. Doch fehlen nähere Angaben. Eine Bemerkung über

---

[1] Chem. Ber. 1881, p. 1834.

[2] Landwirtschaftl. Jahrbücher, Bd. 17, p. 260.

[3] Ann. d. Chemie, Bd. 267, S. 341 etc., 1891.

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges. 1880, p. 333.

[5] Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 13, p. 662, Bd. 27, p. 3409, Bd. 18, p. 3335.

[6] Zeitschr. für physiol. Chemie, Bd. VI., Heft 3, p. 274.

[7] Dingler's polyt. Journ. 216, p. 372.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

die Gewinnung des Vanillin, dessen Geruch noch im ausgewaschenen Zellstoff kenntlich ist, aus dem Holze, findet sich auch in der letzten Auflage (1902, p. 233, II. Bd.) der chemischen Technologie von Fischer. Tiemann[1] äußert sich in seinen Arbeiten über Holzteerkreosot dahin, daß die im Kreosot aufgefundenen Verbindungen wie Guajakol, Kreosol, Methylkreosol etc. jedenfalls präformiert im Holz vorhanden seien. Auch Marassé's,[2] Erdmann's,[3] Bente's[4] Untersuchungen liefern Belege für die gleiche Ansicht. Koniferin ist nach diesen vielleicht ein einfaches Umbildungsprodukt der ursprünglichen Verbindung der Holzsubstanz. Durch partielle Oxydation von Kreosol können Vanillin, Vanillinsäure oder Isomere derselben entstehen, aus dem viel leichter oxydierbaren Methylkreosol unter den gleichen Bedingungen Methylvanillin.

So wie früher mit Hilfe der von Wiesner entdeckten Ligninreagenzien die weite Verbreitung der Holzsubstanz in den vegetabilischen Geweben von Burgerstein[5] und Niggl[6] nachgewiesen werden konnte, so wurde jetzt auf Grund der genannten Arbeiten das allgemeine Vorkommen des Vanillin in der verholzten Membran ausgesprochen. Gegen die Ansicht, daß Vanillin die chromogene Substanz bei der Phloroglucin-Salzsäureprobe im Holz darstelle, erhoben sich jedoch bald verschiedene Stimmen. Nickel[7] und Seliwanow[8] leugneten die Möglichkeit der Singer'schen Behauptung, da die Färbung, welche Vanillin-Phloroglucin einerseits, Holz-Phloroglucin andrerseits, beide unter Assistenz der Salzsäure, zeigen, ziemlich erhebliche Differenzen in der Farbnuancierung aufweise. Das zweite Moment, welches das Bedenken der genannten Forscher erregte, war die Empfindlichkeitsdifferenz, welche

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges. VIII., p. 1136.

[2] Ann. Chem. Pharm. CLII, p. 86.

[3] Ann. Chem. Pharm. Suppl. V, p. 223.

[4] Ber. der Deutschen chem. Ges. VIII, p. 478.

[5] Sitz. Ber. der kaiserl. Akademie der Wiss., Wien, Bd LXX, 1874.

[6] Mikrochem. Unters. der Universität München, 1881.

[7] Chem. Zeit. 1887, p. 1520. Farbenreakt. der Kohlenstoffverb., 1890, p. 32 etc.

[8] Referat Bot. Zentralbl. *45*, p. 279.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

zwischen der Phloroglucinreaktion mit Vanillin und mit Holz herrscht, welche letztere als die schärfere erscheint, wiewohl ja bekanntlich auch ein mit Vanillin-Phloroglucin getränktes Papier — das sogenannte Wiesnerpapier — als empfindliches Reagens auf Salzsäure in der medizinischen Technik Verwendung findet.[1] Da ich über beide Punkte später noch zu sprechen haben werde, will ich sie für den Augenblick unerörtert lassen. Von Ihl[2] wurde die Hypothese aufgestellt, daß Zimtaldehyd, ferner Eugenol- und Safrolspuren die Ursachen der Rotfärbung mit Phloroglucin in der Holzsubstanz bilden, jedoch nicht weiter begründet. Einen einigermaßen sichereren Anhaltspunkt für den chemischen Charakter der Holzsubstanz ergaben die Versuche Nickel's und Seliwanow's, welche zeigten, daß Holz eine der bekanntesten Aldehydreaktionen, die Schiff'sche Probe mit fuchsinschwefliger Säure, aufweist, daß ferner Durchtränkung des Holzes mit Natriumbisulfit oder Hydroxylamin die Ligninreaktion verhindert. Es wäre das ein Fingerzeig, daß die chromogene Substanz im Holz ein Aldehyd sei und daß die Reaktion nicht mehr zu stande kommen könne, wenn die Aldehydgruppe in ihrem Wesen verändert würde. Eingehend beschäftigte sich mit der Frage der Ligninsubstanz F. Czapek.[3] Dieser Forscher gab einen neuen Weg zur Darstellung der fraglichen Substanz an, nämlich Behandlung des Holzes mit Zinnchlorür in der Hitze und es gelang ihm allerdings, eine geringe Substanzmenge zu gewinnen, mit welcher eine Reihe qualitativer Reaktionen vorgenommen wurde, ohne daß jedoch der Körper in hinreichend reiner Qualität dargestellt werden konnte, um elementar-analytisch definiert werden zu können. Infolgedessen war es nicht sichergestellt, ob es sich bei der fraglichen Substanz nicht um ein Gemenge von ver-

[1] Lindt, Zeitschr. für wissensch. Mikroskopie, Bd. II, p. 495.

[2] Chem. Zeit. Bd. 13, p. 432, 560 (1889), Bd. 16, 1891, p. 201.

[3] Zur Chemie der Holzsubst. Sitz. Ber. des Deutschen naturw.-medizin. Vereines für Böhmen »Lotos« 1898, Nr. 7; Über die sog. Ligninreaktionen des Holzes, Zeitschr. für physiol. Chemie, XXVII, Heft 1, 2; Sur quelques subst. aromat. contenues dans les membranes cellul. etc. Compte-rendu, p. 14 bis 18, 1900.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

schiedenen chemischen Individuen handelte und die ausgeführten Reaktionen haben daher vom Standpunkt des Chemikers nur problematischen Wert. Nichtsdestoweniger erhielt der »Körper« den Phantasienamen »Hadromal« und nahm seinen Weg durch die neuere botanische Literatur, ohne daß über seine chemischen Konstanten etwas ausgesagt werden konnte. Czapek selbst bezeichnet sein »Hadromal« als 1, —3, —4-Substitutionsprodukt des Benzol auf Grund der erhaltenen Reaktionen, so daß also die Substituenten dieselbe Stellung hätten, wie im Vanillin, er findet den Schmelzpunkt 75 bis 80° (der des reinen Vanillin ist 80 bis 81°). Der Körper zeigt aromatischen Geruch, der »einerseits an Vanille, andrerseits an den Tintengeruch vieler Gerbstoffe erinnert«, er ist ein aromatischer Aldehyd, wie das Vanillin. Einige der angeführten Reaktionen, welche die eklatante Verschiedenheit des »Hadromal« vom Vanillin zeigen sollen, sind — wie ich später Gelegenheit haben werde zu zeigen — auf Rechnung beigemengter Substanzen zu setzen. Czapek erwähnt auch, daß die ihm zur Verfügung stehenden Laboratoriumsmittel es ihm nicht gestattet haben, größere Mengen Holz für seine Versuche zu verarbeiten. Es unterliegt in der Tat ganz außerordentlichen Schwierigkeiten, diese Versuche durchzuführen, denn abgesehen davon, daß die resultierenden Substanzen zum Teil unbeständig und schwer zu behandeln sind, ist es vor allem notwendig, große Mengen Material zu ihrer Gewinnung zu verarbeiten, was nur durch angestrengteste Tätigkeit und sehr beträchtlichen Kostenaufwand möglich wird. Für die folgenden Versuche verarbeitete ich, um nur eine Ziffer herauszuheben, etwas über 50 *kg* Holzmehl. Es möge noch betont werden, daß die Wiesner'sche Schule trotz der gegenteiligen Anschauungen stets daran festgehalten hat, daß im Vanillin das farbgebende Agens der Holzsubstanz zu suchen sei.

Die Ausführung einer derartigen Arbeit wurde überhaupt nur dadurch ermöglicht, daß die chemische Abteilung des pflanzenphysiologischen Institutes eine sehr vollkommene zeitgemäße Ausgestaltung erfahren hat.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Ich erlaube mir an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Hofrat Prof. Dr. Julius Wiesner, auf dessen Anregung hin die folgende Arbeit unternommen wurde, für das stete Interesse und die tatkräftige Förderung, die er meinen Untersuchungen jederzeit zuteil werden ließ, meinen tiefstgefühlten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Die Arbeiten meiner Vorgänger und namentlich jene Czapek's hatten mich vor allem zweierlei gelehrt:

1. daß es sich beim »Lignin« jedenfalls um ein Konglomerat von Einzelindividuen handle, denn die zahlreichen, einander in mehr als einem Fall widersprechenden Reaktionen einem einzigen Körper zuzuschreiben, war mir nicht recht plausibel;

2. daß zur Reindarstellung der fraglichen Substanzen ein andrer Weg eingeschlagen werden mußte, als es die bisherigen Autoren getan hatten. Seliwanow kocht das Holz mit Calciumbisulfit und erhält einen »gummiartigen Klebstoff«, der die Phloroglucinreaktion gibt, Ihl stellt sein »Lignin« durch Kochen des Holzes mit Alkalien oder Säuren unter Druck her und beschreibt es als gelbbraune, spröde harzartige Substanz, die in Alkalien löslich ist und die Holzreaktionen gibt. Auf diese Weise gelangen vor allem Harze aus dem Holze in das Ausgangsmaterial, haften diesem zäh an und machen eine Reindarstellung unmöglich. Diesen letzteren Fehler vermeidet Czapek, indem er das Holz vorher mit Alkohol zur Entfernung der Harze gut auskocht, aber sein Weg kann nichtsdestoweniger nicht zum Ziele führen. Denn durch das Kochen des Holzes mit verdünnten Säuren und Alkalien werden aus dem Holz nicht nur Pentosen und Pentosane abgespalten, sondern es wird durch den Kochprozeß auch freies Furfurol erhalten. Es kann mit voller Schärfe z. B. in der Sulfitablauge[1] dadurch nachgewiesen werden, daß man eine Quantität Sulfitlauge ausäthert, die

[1] Über Sulfitzelluloseablauge, Seidel und Hanak, Mitteilungen des Technolog. Gewerbemuseums 1898, IV. Mitteilung, p. 2.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

ätherische Lösung mit einem Tropfen Anilin versetzt und nach Abdunsten des Äthers Salzsäure zusetzt; es erscheint sofort die nicht zu verwechselnde tiefrote, aber unbeständige Färbung, die nach Schiff[1] eine Kombination von Furfurol und Anilin darstellt. Es sei hier gleich im Gegensatz zu Czapek[2] konstatiert, daß Sulfitflüssigkeit sehr wohl die Phloroglucinreaktion gibt, wie dies auch Seidel und Hanak erklären,[3] nur wird eben der kirschrote Ton der Probe sehr bald durch den Überschuß an Furfurol, welch letzteres bekanntlich mit Salzsäure eine braune Färbung liefert, in einen mißfarbig bräunlichen verwandelt. Es ist von Bedeutung, drauf aufmerksam zu machen, daß durch Kochen mit Sulfitflüssigkeit nicht etwa die chromogene Substanz zerstört, sondern ihr nur etwas hinzugefügt wird, was ihre Reaktionen modifiziert. Denn Czapek begründet seine Behauptung, daß Lignin und Vanillin von einander verschieden seien, vor allem damit, daß Vanillin das Kochen mit Sulfitflüssigkeit und Zinnchlorür, selbst bei drei Atmosphären Druck durch mehrere Stunden vertrage, während die von ihm gesuchte Substanz dadurch augenblicklich zerstört werde, d. h. angeblich die Phloroglucinreaktion nicht mehr gäbe.

Wie ich vorhin gezeigt habe, liefert noch Sulfitlauge der Zellulosefabriken, die ja einen Druck von sechs Atmosphären und vielstündigen Kochprozeß durchgemacht hat, die Reaktion, allerdings stark modifiziert durch abgespaltenes Furfurol. Darauf beruht der Irrtum des genannten Autors. Nach meinen Erfahrungen gibt auch Holz, wenn es durch Kochen mit Zinnchlorür, Salzsäure etc. dunkelbraun geworden ist, noch die Reaktion, wenn auch nicht sofort und in unreiner Nuance. Ja, selbst in der Kälte wird durch konzentrierte Säuren eine Spur Furfurol abgespalten. Läßt man Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1·19 längere Zeit auf eine größere Menge feingemahlenen Holzes einwirken, saugt dasselbe dann ab, schüttelt dann mit Äther aus und läßt nach Zusatz von einem

[1] Annalen der Chemie, *201*, 355.

[2] Zur Chemie der Holzsubstanz, p. 5.

[3] l. c.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Tropfen Anilin den Äther verdampfen, so kann man durch die oberwähnte rote Färbung auch hier Furfurol nachweisen. Nun ist der Weg, welchen Czapek zur Reindarstellung der Lignin-substanz als zweckmäßigsten einschlug, nämlich mehrstündiges Kochen des mit Wasser präparierten Holzbreies mit festem Zinn-chlorür unter fortwährendem Digerieren, nichts anderes als ein Kochen des Holzes mit verdünnter Salzsäure, denn bekanntlich enthält das technische Zinnchlorür ziemlich beträchtliche Mengen freier Salzsäure, wovon man sich übrigens leicht durch die saure Reaktion mit Lackmuspapier oder Behandeln mit Sodalösung überzeugen kann, wobei Aufbrausen erfolgt. Auf diese Weise erhielt der genannte Forscher natürlich Ver-unreinigungen seines Präparates durch Furfurolverbindungen, deren störende Wirkung er selbst beschreibt.[1] Da das Furfurol bekanntlich ein äußerst labiler Aldehyd ist, der an der Luft sehr schnell verharzt, ist es ganz unmöglich, ihn in seinen harzigen Verbindungen von einem Präparate zu trennen, besonders wenn dieses, wie in unserem Fall, ebenfalls ein Aldehyd ist, so daß auch eine Reinigung mit Natriumbisulfit nicht von ihm befreien kann. Das war bei Czapek's Versuchen denn auch wirklich der Fall.

Von den bei »Hadromal« erhaltenen Reaktionen lassen sich beinahe zwei Reihen bilden, die nicht zueinander stimmen. Starkes Reduktionsvermögen gegen ammoniakalische Silber-lösung und Gelbfärbung mit Alkalien einerseits, ausge-sprochener Vanillincharakter andrerseits (»Hadromal« wird als 1-, 3-, 4-Substitutionsprodukt des Benzol mit einer Aldehyd-, einer Phenolhydroxylgruppe, dem Schmelzpunkt 75 bis 80° und vanillinähnlichem Geruch bezeichnet). Ich hatte also a priori die Identitätsmöglichkeit des Lignin mit Vanillin (viel-leicht als Komponenten einer Mischung) nicht auszuschließen. Hoppe-Seyler spricht die Ansicht aus, daß die inkrustierenden Substanzen ätherartig, durch Vermittlung von Sauerstoff, an die Zellulose gebunden seien, die Lignozellulose also Zellulose-äther darstelle. Wenn man die bisherigen Versuche von Lange, Lindsey, Nickel, Seliwanow vergleicht, welche auf

[1] Über die sog. Ligninreaktionen, p. 157.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Gewinnung der chromogenen Substanz abzielten oder dieselbe ergaben, so sind es stets hydrolysierende Agenzien, also verdünnte Säuren oder Alkalien, durch welche die Substanz herausgelöst wird. Czapek scheint von dem Gedanken ausgegangen zu sein, daß bei der Spaltung eine Reduktion eintreten muß und das Zinnchlorür war bei ihm nur ein Glied in der Reihe versuchsweise angewandter Reduktionsmittel, von denen offenbar keines zu dem gewünschten Resultat geführt hatte als das Zinnchlorür, dieses aber nicht seiner reduzierenden Eigenschaften, sondern eben seines vorerwähnten Gehaltes an freier Salzsäure wegen. Die Annahme, daß hier eine Reduktion zum Ziele führen müsse, ist umso befremdlicher, als ja auch Czapek sich zu der Ansicht bekennt, daß sein »Hadromal« als Paarling der Zellulose mit dieser ätherartig verknüpft sei, so daß also offenbar nur Hydrolyse, Anlagerung der Elemente des Wassers, der richtige Weg sein konnte. Tatsächlich kann man durch gelindes Kochen mit 6 bis 10%iger Salzsäure ähnliche Resultate erzielen wie mit Czapek's Zinnchlorürmethode. Die Versuche wurden in der Weise durchgeführt, daß feinstgemahlenes Holzmehl von Koniferen aus einer steirischen Sägemühle sorgfältig im Kolben am Rückflußkühler mit 70%igem Alkohol ausgekocht wurden, eine Operation, die drei- bis viermal wiederholt werden muß. Der Brei wurde abgesaugt, auf Filtrierpapier zum Trocknen ausgebreitet und dann mit 6%iger Salzsäure durch sechs Stunden gekocht, wobei ein konstanter Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde. Ein Versuch im luftverdünnten Raum bot keinen bemerkenswerten Vorteil. Als Reaktionsoptimum ergab sich in einer Versuchsreihe Anwendung von 10%iger Säure bei sechs- bis achtstündiger Dauer des Kochens am Rückfluß. Der Prozeß wird zweckmäßig mit frischer Säure an derselben Holzprobe zweimal ausgeführt. Nach dem Erkalten wurde die gelbgefärbte Säure, welche keine Phloroglucinreaktion zeigte, abgesaugt, das Holz sorgfältig mit Wasser bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion gewaschen, in der obenerwähnten Weise getrocknet und hierauf im Scheibler'schen Extraktionsapparat mit Benzol behandelt. Auch bei dieser Operation wurde im Kohlensäurestrom gearbeitet.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Das Benzol färbt sich nach kurzer Zeit grünlich bis dunkelgrün; diese Prozedur wurde nun mehrere Male mit frischem Benzol wiederholt, nachdem ich mich überzeugt hatte, daß der Benzolextrakt solange mit Phloroglucinsalzsäure intensive Rotfärbung gab, als sich das Benzol während des Extrahierens färbte. Doch ist zu bemerken, daß die Reaktion an der Eprouvettenwandung beim Schütteln stets einen grüngelben Stich aufwies, wie ihn reines Furfurol in größerer Verdünnung mit demselben Reagens ebenfalls ergibt. Die Extrakte wurden vereinigt und nach Czapek's Angabe im Vakuum das Benzol abdestilliert, wobei die grüne Farbe der Lösung aber alsbald in Rot umschlug. Als der Destillationsrückstand nur noch wenige Kubikzentimeter betrug, wurde die Destillation unterbrochen, siedendes Ligroin hinzugefügt und nach dem Abfiltrieren die purpurrote Lösung in der Kristallisierschale stehen gelassen. Beim Erkalten scheidet sich eine gelblichbräunliche schmierige Masse aus, die abgesaugt, am Wasserbad und schließlich unter dem Vakuumexsikkator vollständig getrocknet wurde. Sie stellt dann eine harte, leicht zerreibliche Masse von harzartiger Beschaffenheit dar, deren Weiterbehandlung nicht viel Aussicht bietet. Sie ist unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol und Äther, gibt in ganz geringen Mengen die Phloroglucinreaktion höchst intensiv und zeigt auch in ihrem übrigen Verhalten große Ähnlichkeit mit dem Czapek'schen Produkt. Die Reinigung mit Natriumbisulfit versuchte ich nicht erst, da ich überzeugt war, zu keinem besseren Resultat gelangen zu können als seinerzeit Czapek nach seiner Methode. Das nach der Extraktion zurückgebliebene Holz gibt wohl schon die Zellulosereaktionen, jedoch auch noch die Ligninreaktionen, wenn auch in bedeutend schwächerem Grade. Die Ausbeute war eine minimale, jedoch nicht viel geringer, als sie Czapek nach seinem Verfahren erhält. Eine weitere Versuchsreihe galt der Darstellung des »Hadromal« ganz nach Czapek's Vorschrift.

Ich konnte dabei die Erfahrungen bestätigen, welche dieser Forscher gemacht hatte, ohne daß es mir gelungen wäre, nennenswerte Quantitäten reiner Substanz auf diesem Wege zu gewinnen, zumal ich Czapek's Anregung folgend mehrere

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Male aus Ligroin umkristallisierte und auch zweimal in die Bisulfitverbindung überführte, wobei wohl jedesmal Materialverlust eintrat, jedoch die gelbbraune Färbung des Präparates nicht verschwand. Da auch Czapek's Methode eine quantitative Erschöpfung des Holzes an Lignin nicht gestattet, da ferner die Ausbeute der chromogenen Substanz nach seinem Verfahren eine höchst unbefriedigende und schließlich das Produkt von den zäh anhaftenden Furfurolverbindungen auf keine Weise zu trennen ist, mußte ich einen eigenen Weg zur Darstellung der Substanz suchen, welcher die genannten Übelstände nach Tunlichkeit zu vermeiden gestattet. Bevor ich jedoch zur Beschreibung meiner Darstellungsweise schreite, möchte ich noch meine Versuche zur Gewinnung der chromogenen Substanz aus der Zelluloseablauge mit einigen Worten abhandeln.

Untersuchung der Sulfitablauge.

Um die organische Substanz aus der Sulfitablauge zu isolieren, schlug ich im wesentlichen den von Seidel und Hanak[1] angegebenen Weg ein. Die mit Salzsäure angesäuerte Lauge wurde zum Sieden erhitzt, mit der berechneten Menge Chlorbarium zur Entfernung der Schwefelsäure versetzt. Hierauf wurde eingedampft und mit Alkohol eine gummiartige Substanz gefällt, welche mit Phenylhydrazin, ferner mit Bleiessig Fällungen gibt und die Phloroglucinreaktion ziemlich intensiv zeigt. Die Substanz hinterläßt beim Verbrennen einen Aschenrückstand, der sich als Calciumoxyd erweist. Der Kalkgehalt der Asche läßt sich leicht durch andere Metalle ersetzen, welche nach den Mitteilungen der genannten Autoren nach Maßgabe ihrer Molekulargewichte eintreten. Es liegen also salzähnliche Verbindungen der Metalle mit der schwefelhaltigen organischen Substanz der Sulfitlauge vor und ist erstere jedenfalls eine Calciumverbindung, entstanden durch Einwirkung des Calciumbisulfit auf das Lignin. Um den Körper aschefrei zu erhalten, wurde das Barytsalz mit verdünnter Schwefelsäure

[1] Über Sulfitzelluloseablauge, Mitteil. des Technol. Gewerbemuseums 1897, III. Mitteil.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

behandelt und das Gemisch dann in einem reichlichen Überschuß von Wasser gelöst. Nach einigen Tagen Stehens und gelinden Erwärmens zeigte sich eine Fällung von Bariumsulfat, welches abfiltriert wurde. Als sich in der Lösung nach längerem Stehen keine Trübung mehr zeigte, wurde eingedampft, mit Alkohol versetzt und aus der Lösung mit Äther die Substanz als braune Fällung erhalten, welche nach dem Trocknen ein braunes Pulver darstellte, das die oben genannten Reaktionen zeigt und keine mineralischen Bestandteile, wohl aber noch Schwefel enthält. Um den Schwefel abzuspalten, versuchte ich die Lauge auf dem Wasserbad vorsichtig mit Chlorkalklösung zu oxydieren. Der ausfallende Gips wurde abfiltriert, das Filtrat nochmals mit Chlorbarium versetzt, das Bariumsulfat nach dem Kochen abfiltriert, das Filtrat eingedampft und schließlich mit Alkohol gefällt. Ich konnte nach dem Trocknen des klebrigen braunen Niederschlages nur konstatieren, daß er schwefelfrei war und im übrigen die charakteristischen Reaktionen zeigte, ohne daß es mir jedoch gelungen wäre, durch Lösen und Wiederfällen eine Reinigung, geschweige denn Kristallisation zu erzielen. Jedenfalls sind es auch hier Verunreinigungen durch Furfurolverbindungen, welche die Substanz für eine weitere Analyse unbrauchbar machen.

Bessere Resultate erhielt ich, als ich den Versuch machte, Sulfitlauge mit Alkalien bei gleichzeitiger Oxydation zu behandeln. Eine größere Quantität der dunkelroten Dünnlauge wurde am Wasserbade völlig zur Trockene eingedampft und der harte braune Abdampfrückstand mit Kalk in gleichem Gewichtsverhältnis in schwer schmelzbare Röhren eingeschlossen. Nach dreistündigem Erhitzen auf 180°, welche Temperatur sich empirisch als die zweckmäßigste ergeben hatte, wurde die Bombe geöffnet, wobei ein beträchtlicher Druck konstatiert werden konnte, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgelaugt und Kohlensäure durchgeleitet. Der kohlensaure Kalk wurde abfiltriert, das Filtrat gekocht und nochmals filtriert. Hiebei konnte wahrgenommen werden, daß das Filter nach dem Trocknen intensiv nach Vanillin roch. Das Filtrat wurde ausgeäthert, der ätherische Extrakt über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet und der Äther verdampft. Der nun

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

hinterbleibende rötlich gefärbte Rückstand zeigt den charakteristischen Vanillegeruch in der bekannten intensiven Weise des Vanillin, das selbst in Spuren jedem Gegenstand, mit dem es in Berührung gekommen, den kaum auszutilgenden Geruch des Vanillins verleiht, gibt die Phloroglucinreaktion mit kirschrotem Ton und mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung, die offenbar von geringen Phenolbeimengungen herrührt. Mit Natriumbisulfit in der von Tiemann-Haarmann für das Vanillin vorgeschriebenen Weise geschüttelt, ging er bis auf einen geringen Rest in die Bisulfitverbindung über, aus der durch Zersetzen mit verdünnter Schwefelsäure und Ausziehen mit Äther ein Extrakt erhalten werden konnte, der beim Verdampfen des Äthers geringe Mengen eines weißen kristallinischen Körpers hinterließ. Nach Verarbeitung einer größeren Quantität Trockenrückstand in der Bombe nach der angegebenen Methode stand mir eine hinreichende Menge des Produktes zum Umkristallisieren zur Verfügung. In heißem, destilliertem Ligroin reichlich löslich, kristallisiert es beim Erkalten des Lösungsmittels unter der Vakuumglocke in schönen nadelförmigen Kristallen aus, welche im Kapillarröhrchen bei 80° schmelzen. War schon durch den nicht zu verkennenden Geruch und den übereinstimmenden Schmelzpunkt die Identifizierung des Produktes mit Vanillin unschwer, so wurde doch noch mit dem Reste des sorgfältig getrockneten Kristallniederschlages eine Elementaranalyse mit folgendem Ergebnis durchgeführt:

I. 0·2134 *g* Substanz gaben 0·4954 *g* Kohlensäure und 0·1008 *g* Wasser.

II. 0·1912 *g* Substanz gaben 0·4433 *g* Kohlensäure und 0·09044 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_8H_8O_3$
	I.	II.	
C	63·31	63·23	63·16
H	5·25	5·26	5·26

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Durch diese Daten war unzweifelhaft nachgewiesen, daß mein Produkt mit Vanillin identisch war. Die Möglichkeit, aus der Sulfitlauge Vanillin, wenn auch in ganz geringer Menge, abzuscheiden, beweist, daß dasselbe im Holz präformiert oder als solches vorhanden ist. Daß die Gewinnung der anderen Substanzen, welche nach meinen Untersuchungen die Holzsubstanz bilden, aus der Sulfitlauge nicht gelingt, erklärt sich ungezwungen aus der Behandlung des Holzes mit der Sulfitflüssigkeit unter Druck durch viele Stunden zwecks Zellulosegewinnung, einer Behandlung, der wohl das resistentere Molekül des Vanillin eventuell widerstehen kann, durch welche aber die weniger widerstandsfähigen Komponenten teils zerstört, teils durch Hineinpressen von SO_2 Komplexen in ihr Molekül in Sulfonsäuren, um Streeb's Hypothese[1] zu reproduzieren, verwandelt werden, aus denen sie nicht mehr unverändert zu regenerieren sind.

Was die Untersuchung der organischen Substanz aus Natronablauge anlangt, so scheinen nach meinen bisherigen Versuchen die Verhältnisse hier etwas einfacher zu liegen, doch sind die Versuche noch nicht weit genug gediehen, um abgeschlossen werden zu können und behalte ich mir die Veröffentlichung der Resultate für einen späteren Zeitpunkt vor.

Eine neue Darstellungsweise der Holzsubstanz.

Der Weg zur Darstellung der Holzsubstanz aus dem Holze selbst ergab sich zunächst aus Hoppe-Seyler's Hypothese, nach welcher das Lignin mit der Zellulose in ätherartiger Bindung steht. Die Spaltung konnte also durch Hydrolyse zu stande kommen. Daß Reduktionsmittel, welche nicht zugleich hydrolytisch wirkende Agenzien vorstellten, nicht zum Ziele führen konnten, ergaben Vorversuche mit verschiedenen Amalgamen, z. B. dem völlig neutralen Aluminiumamalgam in alkoholischer Suspension, welches auf den wässerigen Holzbrei unter den verschiedensten Verhältnissen, in der Kälte, unter mehrstündigem Kochen am Rückflußkühler, unter Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr, einwirken gelassen wurde, ohne daß eine sichtliche Spaltung erzielt worden wäre. Von

[1] Inauguraldissertation, München.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

hydrolytisch wirkenden Agenzien aber konnten Säuren und Alkalien nicht in Betracht kommen, wenn ich die Übelstände der Furfurolverunreinigungen, unter denen meine Vorgänger zu leiden gehabt hatten, vermeiden wollte. Das einzige Medium, welches mir da noch zu Gebote stand, war das Wasser. Daß dieses eine hydrolytische Spaltung in unserem Falle durchzuführen befähigt war, hatten die Versuche Singer's ergeben, nur war dort die Einwirkung offenbar keine genügend energische gewesen. Da ich mich, wie früher erwähnt, überzeugt hatte, daß Behandlung unter Druck keinen Einfluß auf die Zusammensetzung der Holzsubstanz, deren unveränderte Existenz ja jederzeit durch den positiven Ausfall der Phloroglucin-Salzsäurereaktion konstatiert werden konnte, ausübe, ging ich folgendermaßen vor:

Eine größere Quantität des feingemahlenen Holzpulvers wurde sorgfältig mehrere Male mit Alkohol am Rückflußkühler ausgekocht bis der Alkohol nach mehrstündigem Kochen nicht mehr oder nur noch schwach gelb gefärbt erschien. Das gewaschene Holz wurde an der Pumpe abgepreßt und zum Trocknen auf Filtrierpapier ausgebreitet. Nach dem Trocknen wurden je 100 *g* in weite Röhren aus Jenaer Glas gefüllt und mit destilliertem Wasser beschickt, bis das Holzmehl sich mit Wasser vollgesogen hatte und schließlich noch soweit als möglich mit Wasser überschichtet. Hierauf wurde mit der Quecksilberluftpumpe die Luft aus den Bomben entfernt, bis ein fast vollständiges Vakuum erzielt war und die Röhren schließlich zugeschmolzen. Diese mühevolle Operation erwies sich als notwendig, da sonst die Reaktion weder qualitativ noch quantitativ in der gewünschten Weise verlief, sei es durch die Wirkung des Sauerstoffes in dem zurückgebliebenen Luftvolumen, sei es durch die beträchtliche Druckerhöhung, welche bei der zu erreichenden Reaktionstemperatur die eingeschlossene Luftsäule üben mußte. Die so gefüllten Röhren wurden nun im Bombenofen langsam bis zur Temperatur von 180° erhitzt — die Überschreitung dieser Maximalgrenze ist von Nachteil — und auf diesem Punkte eine Stunde lang erhalten. Die nach dem Erkalten geöffneten Bomben zeigten nur wenig Druck; daß eine Reaktion stattgefunden hatte, bewies die Verminderung

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

des vorher markierten Wasserstandes und der angenehme obstartige Geruch des nunmehr fleischfarbenen Holzbreies, den auch Czapek bei seinem Verfahren beobachtet hat und der übrigens bei jeder Hydrolyse von Holz, auch mit verdünnten Säuren und Alkalien, auftritt.

Das Reaktionsprodukt wurde vom Wasser durch Absaugen getrennt und in Scheibler'schen Extraktionsapparaten mit Benzol extrahiert. Schon vorher hatte ich konstatieren können, daß eine kleine Menge des behandelten Holzes, mit Benzol in der Eprouvette geschüttelt, dasselbe grünlich färbte und der abfiltrierte Benzolextrakt die Phloroglucinprobe mit höchst intensiver prachtvoll kirschroter Färbung gab, der alsbald ein rotvioletter Niederschlag folgte. Die Extraktion, unter ständigem Durchleiten eines Kohlensäurestromes durchgeführt, wurde so lange fortgesetzt, bis eine Eprouvettenprobe eine entschiedene Intensitätsverminderung der Phloroglucinreaktion ergab. Die Dauer des Prozesses ist nicht immer gleich. Das zurückgebliebene Holz ist stellenweise watteartig verfilzt, zeigt die Zellulosereaktionen augenblicklich und liefert, mit Phloroglucin-Salzsäure betupft, rosenrote bis mittelstark rote Färbungen. Die grasgrünen Benzolextrakte wurden im starkwandigen Kolben unter vermindertem Druck destilliert, wobei durch eine Kapillare ein konstanter Kohlensäurestrom durchgeleitet wurde, wie überhaupt keine Operation mit den Reaktionsprodukten an der gewöhnlichen Atmosphäre vorgenommen ward. Als der Destillationsrückstand wenige Kubikzentimeter betrug, wurde siedendes Ligroin hinzugefügt und nach dem Abfiltrieren in der Kristallisierschale unter dem Vakuumexsikkator stehen gelassen. Nach 24 Stunden hatte sich eine gelbliche krustenförmige Masse abgeschieden, in welcher unter der Lupe zahlreiche weiße kristallinische Körper beobachtet werden konnten. Das Produkt wurde bis zur Gewinnung größerer Mengen sorgfältig im Exsikkator in Kohlensäureatmosphäre eingeschlossen.

Zur Verarbeitung des Holzes im großen ging ich folgendermaßen vor: Eine größere Quantität von Holzmehl wurde in der oben bezeichneten Weise präpariert und ganz wie für die Bombenoperation in ein zirka 4 *l* fassendes schmiedeeisernes Autoklave eingeschlossen, das innen mit schwer-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

schmelzbarem Glase ausgekleidet war und in einem eisernen Heizmantel befestigt wurde. Die Luft wurde, nachdem der Apparat verschraubt war, durch das Sicherheitsventil abgezogen und dieses sodann geschlossen. Als Heizmaterial diente dickflüssiges Mineralöl (Schmelzpunkt 350°) und die Erhitzung geschah durch am Heizmantel senkrecht befestigte parallele Reihenbrenner. Der Gang der Operation war im wesentlichen derselbe wie früher.

Sehr gute Resultate erzielte ich in einem Falle bei Anwendung eines Verfahrens, welches in der Technik zur Gewinnung von Zellulose benützt wird[1] und das ich für meine Zwecke entsprechend modifizierte. Es wird dabei nämlich der Wirkung von Wärme und Druck noch die des elektrischen Stromes hinzugefügt; auf dem Boden einer starkwandigen Glaswanne aus Jenaer Glas wurde die positive Elektrode angeordnet. Diese besteht aus einem porösen Gefäße, hergestellt aus einem Holzrahmen, über den mit Leinwandstreifen ein mittelstarker Filz gespannt ist; in diesem porösen Gefäße ruht eine 1 *mm* starke Bleiplatte, von der ein mit Guttapercha isolierter Bleistreifen ausgeht, der in die Wand der Wanne eingeschmolzen und sodann durch eine Klemmschraube mit dem Draht einer elektrischen Leitung verbunden ist. Auf die positive Elektrode wird der von Wasser völlig durchtränkte Holzbrei geschichtet und sodann mit der negativen ebenso adjustierten Bleielektrode bedeckt, die ihrerseits mit dem anderen Pol der Leitung in Verbindung steht. Über der positiven Elektrode besitzt die Wanne eine Öffnung, die zur Verbindung mit dem Ableitungsrohr eines Dampfüberhitzers dient. Die Wanne wird nun durch einen mit Asbest eingedichteten Deckel geschlossen, der Wasserdampf eingeleitet und gleichzeitig von unten ganz mäßig erwärmt. Das Sicherheitsventil war auf 5 Atmosphären gestellt. Nun wurde der elektrische Strom durchgeschickt und in der Weise reguliert, daß die Stromstärke auf 500 *g* Holzbrei + Wasser bei 110 Volt zirka $^1/_{10}$ Ampère betrug. Durch die Wirkung des Stromes an

[1] D. R. Pat. Nr. 124919 A. Berget 1901; D. R. Pat. Nr. 128831 J. R. Desmarest; Comptes rendus T. 133, p. 745, H. Lécomte, Bibliothèque des actualités industrielles Nr. 81.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

und für sich trat beträchtliche Temperaturerhöhung ein. Nach je einer Stunde wurde die Richtung des Stromes gewechselt und die Operation so durch 5 bis 6 Stunden fortgesetzt; als Katalysator wurde eine Spur Platinmoor verwendet. Die so behandelte Masse wurde nach dem Erkalten, wie oben dargelegt, behandelt und die Reaktionsprodukte vereinigt. Wiewohl das Verfahren ebenso gute Resultate lieferte wie das erstere, gab ich doch in der Folge diesem, wegen der weitaus geringeren Schwierigkeit der Manipulation, den Vorzug. Es sei noch nachträglich bemerkt, daß entnommene Extrakte hier wie dort die Reaktion mit dem Phloroglucinreagens viele Tage lang unverändert rein ohne die bräunliche Nuance der Furfurolverbindungen bewahrten. Es war mit dieser, wenn auch umständlichen Methode also tatsächlich der richtige Weg zur Gewinnung möglichst reiner Produkte gegeben.

Verarbeitung des gewonnenen Rohproduktes.

Die schwach gelb gefärbte Substanz, von der ich schließlich zirka 35 bis 40 *g* gewonnen hatte, zeigt die Phloroglucinreaktion naturgemäß überaus intensiv. Sämtliche Aldehydreaktionen fallen positiv aus; ammoniakalische Silberlösung wird ziemlich rasch, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen reduziert. Die Substanz ist in Wasser fast unlöslich (beim Erwärmen wird allerdings etwas gelöst), leicht löslich in Alkohol und Äther, in Alkalien löst sie sich mit gelber Farbe. Den einfachsten Weg für die Reinigung gibt das Vorhandensein der Aldehydgruppe:

Zirka 20 *g* der Substanz wurden in möglichst wenig Äther gelöst und im Schütteltrichter mit konzentrierter Natriumbisulfitlösung (spezifisches Gewicht 1·33) geschüttelt, wobei mäßige Erwärmung auftrat, weshalb mit kaltem Wasser gekühlt wurde. Die ätherische Lösung nahm wohl eine lichtere Färbung an, wurde aber selbst nach sechsstündigem Stehen und Schütteln nicht gänzlich farblos. Die Salzlösung wurde von der Ätherschichte getrennt, diese mehrere Male mit Wasser gewaschen, sodann über geschmolzenem Natriumsulfat getrocknet. Beim vorsichtigen Verdunstenlassen des Äthers unter dem Vakuumexsikkator, resultierte eine kleine Menge eines weißen kristallinischen

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Körpers, der wasserlöslich war und wie ein entsprechender Versuch zeigte, leicht aus Benzol umkristallisiert werden konnte. Die ganze Menge wurde demnach mit Benzol aufgenommen, die Lösung filtriert und im Vakuum stehen gelassen. Es kristallisierten farblose breite Blättchen aus, die auf der Tonplatte abgepreßt und getrocknet wurden.

Untersuchung des Körpers.

Der Schmelzpunkt der Substanz ergab sich mit 103 bis 104°. Da der Körper keine Bisulfitverbindung eingegangen war, konnte er als Nichtaldehyd angenommen werden. Die wässerige Lösung reduzierte jedoch Silberlösung augenblicklich; ebenso wurde Fehling's Lösung, wenn auch erst beim Erwärmen reduziert. Neutrales Bleiacetat fällte aus der wässerigen Lösung weiße Flocken eines Bleisalzes. Die Elementaranalyse, welche infolge der äußerst geringen rein dargestellten Substanzmenge nur einmal durchgeführt werden konnte, gab folgende Werte:

0·1326 *g* Substanz gaben 0·3192 *g* Kohlensäure und 0·0632 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_6H_4O_2$
C.....	65·65	65·45
H	5·29	5·46

Diese Zahlen im Einklange mit den vorgeschriebenen Reaktionen stimmen gut für eines der zweiwertigen Phenole. Da mit der geringen Substanzmenge ein durchgreifender Konstitutionsbeweis nicht hätte geführt werden können, begnügte ich mich zur Entscheidung der Frage, welches der drei Isomeren mir vorlag, mit der in diesem Falle wohl sehr charakteristischen Farbenreaktion mit Eisenchlorid.

Die wässerige Lösung lieferte mit Eisenchlorid eine intensiv dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Sodalösung in Rotviolett umschlug. Es konnte mithin der gefundene Körper als Brenzkatechin angesprochen werden.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Untersuchung der Natriumbisulfitverbindung.

Derjenige Teil meiner Substanz, welcher vermöge seiner Aldehydgruppe befähigt war, eine Bisulfitverbindung einzugehen, mußte sich in der Salzlösung befinden. Dieselbe wurde nunmehr ganz nach Angabe Tiemann's[1] mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt und mit viel Äther ausgeschüttelt. Nachdem die ätherische Lösung von der wässerigen getrennt, gut gewaschen und getrocknet war, wurde der Äther im Kohlensäurestrom abdestilliert. Der Rückstand, ein hellgelbes Öl, welches teils nach Vanillin, teils ein wenig nach bitteren Mandeln roch, ließ sich weder im Vakuum zum Kristallisieren bewegen, noch ergab ein Destillationsversuch im luftverdünnten Raum ein Produkt mit eintheitlichem Siedepunkte. In Wasser ist es unlöslich, in Äther, Alkohol, Benzol etc. leicht löslich. Eine Spur ätherischer Lösung gab mit Salzsäure angefeuchtet und mit einem Tropfen Anilin versetzt, die Schiff'sche Furfurolprobe höchst intensiv. Eisenchlorid gab einen rötlichgelben Niederschlag. Die Phloroglucinsalzsäurereaktion trat mit der gewöhnlichen Nuance ein, doch konnte ich beobachten, daß der violette Unterton fehlte. Die Vermutung, daß hier vielleicht ein Gemenge von Vanillin mit Furfurol vorlag, wies mir die entsprechende Trennungsmethode, welche darauf basierte, daß Vanillin vermöge seiner sauren Hydroxylgruppe salzartige Verbindungen zu bilden vermag, das Furfurol dagegen nicht. Die Aldehydnatur beider Körper ließ diesen Weg als den einfachsten erscheinen.

Trennung der beiden Körper.

Zirka 10 *g* der Substanz wurden in mäßig starkem Alkohol gelöst und ein Überschuß an für 10 *g* Vanillin berechneter Menge von Zinkacetat, welches in Wasser gelöst und mit so viel Alkohol versetzt war, daß es noch in Lösung blieb, hinzugefügt. Die Mischung wurde unter Kohlensäureatmosphäre in wohlverschlossenem Kolben stehen gelassen. Erst nach fünf-

[1] Ber., VIII, 1119.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

tägigem Stehen zeigte sich, daß wirklich die Salzbildung eingetreten war, indem der Boden des Kölbchens mit prachtvoll irisierenden schweren Kriställchen bedeckt war, die beim Schütteln klar zusammentraten und sich leicht von der drüberstehenden Lösung abfiltrieren ließen. Sie sind unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol und Äther. Die Unlöslichkeit in Wasser ergab sofort die Sicherheit, daß es sich nicht etwa um ausgefallenes Zinkacetat handelte. Das abfiltrierte und getrocknete gewogene Zinksalz wurde nach der Methode von Huppert und v. Ritter[1] im gewogenen Porzellantiegel mit konzentrierter Salpetersäure übergossen, diese bei niedriger Temperatur abgeraucht und der anscheinend trockene Rückstand langsam weiter erhitzt und schließlich geglüht, bis er beim Erkalten vollständig weiß erschien. Das Zinkoxyd wurde hierauf gewogen. Die so durchgeführte quantitative Analyse des Salzes ergab folgende Werte:

0·3252 *g* Zinksalz gaben 0·0728 *g* ZnO, entsprechend 0·0585 *g* Zn.
0·2361 *g* Zinksalz gaben 0 0518 *g* ZnO, entsprechend 0·0416 *g* Zn.
0·2299 *g* Zinksalz gaben 0·05099 *g* ZnO entsprechend 0·0409 *g* Zn.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_8H_7O_3)_2Zn$
	I	II	III	
Zn.....	17·98	17·62	17·79	17·71

Um aus dem Zinksalz das Vanillin im freien Zustande abzuscheiden, wurde in die wässerige Suspension des Salzes Schwefelwasserstoff bis zur Fällung von weißem flockigen Schwefelzink eingeleitet, wobei vorher etwas essigsaures Natron zugesetzt worden war. Es gelingt allerdings auf diese Weise nicht, das Vanillin quantitativ aus der Verbindung abzuscheiden.

[1] Z. anal. 35, 311 (1896).

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Der Niederschlag wurde abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers im Vakuum verblieb in der Kristallisierschale eine kleine Menge feiner Kristallnadeln, welche noch einmal aus Ligroin umkristallisiert wurden. Sie besitzen den unverkennbaren Vanillingeruch, schmelzen scharf bei 81° und zeigen die Phloroglucinreaktion mit rein roter Nuance. Eisenchlorid gibt eine schwach blauviolette Färbung. Von einer Elementaranalyse habe ich Abstand genommen, da die Ziffern der Zinksalzbestimmung, der übereinstimmende Schmelzpunkt und der positive Ausfall der für Vanillin charakteristischen Reaktionen genugsam beweist, daß der untersuchte Körper als Vanillin zu bezeichnen ist.

Untersuchung des zweiten der beiden Aldehyde.

Das Filtrat von der Ausfällung des Zinksalzes wurde mit Soda vorsichtig neutralisiert und hierauf mit Wasserdampf destilliert. Es ging eine nicht sehr große Menge eines schweren gelblichen Öles über, das, mit Äther geschüttelt, von diesem aufgenommen wurde. Der ätherische Extrakt ward über Chlorcalcium getrocknet, der Äther abdestilliert und die Destillation im Kohlensäurestrom fortgesetzt. Bei 186° ging das Öl fast farblos in die Vorlage. Es riecht intensiv nach Bittermandelöl, gibt mit Anilinacetat zunächst eine schwach gelbe Färbung, die aber bald in Orangerot übergeht, mit Phloroglucin-Salzsäure eine dunkelgrüne Farbe, die bei einiger Konzentration in Tiefviolett übergeht. Die Substanz ist in Wasser schwer, in Alkohol, Äther leicht löslich. Mit Phenylhydrazin entsteht ein schön orange gefärbter Niederschlag. In Alkalien löst sie sich mit orangegelber Farbe. Die alkoholische Lösung reduziert ammoniakalische Silberlösung augenblicklich. Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Die Aldehydnatur dokumentiert sich überdies durch die dunkelrote Färbung mit fuchsin-schwefeliger Säure.

Zur Gewinnung der konstant bei 186° übergehenden Substanz mußte die Destillation zweimal, zuletzt unter Anwendung einer dephlegmierenden Kolonne, wiederholt werden, wobei stets im Kohlensäurestrom gearbeitet wurde. Das Produkt wurde schließlich im Vakuum getrocknet.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Elementaranalyse ergab folgende Werte:

I. 0·1888 *g* Substanz gaben 0·4551 *g* CO_2 und 0·0919 *g* Wasser.

II. 0·2091 *g* Substanz gaben 0·5030 *g* Kohlensäure und 0·1036 *g* Wasser.

III. 0·1900 *g* Substanz gaben 0·4569 *g* Kohlensäure und 0·0931 *g* Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_6H_6O_2$
	I	II	III	
C.....	65·74	65·61	65·58	65·45
H	5·40	5·50	5·44	5·46

Daß die Substanz nicht mit Brenzkatechin, für welches dieselbe empirische Formel gilt, identisch sein konnte, ergab sich aus ihrer Aldehydnatur, ihrer Konsistenz und allen ihren Reaktionen.

Ein Versuch, die Substanz mit Zinkäthyl zusammenzubringen, fiel positiv aus. Er wurde in der Weise durchgeführt, daß 2 *g* der Substanz in eine unten zugeschmolzene Glasröhre gebracht, unter Kohlensäureatmosphäre gestellt und hierauf rasch im Kohlensäurestrom mit 5 *g* Zinkäthyl beschickt wurden, worauf das Rohr mit einem kohlensäuregefüllten Rückflußkühler versehen ward, der seinerseits durch ein doppeltgebogenes Glasrohr mit Quecksilber gegen die äußere Luft abgesperrt werden konnte. Trotz fortwährender Kühlung von unten trat nach wenigen Minuten heftige Reaktion ein und es resultierte ein kornblumenblauer Körper. Nach zwölfstündigem Stehen wurde ein reichlicher Wasserüberschuß hinzugefügt, vom gebildeten Zinkhydroxyd abfiltriert und das Filtrat ausgeäthert. Nach Abdunsten des Äthers hinterblieben einige Tropfen eines Öles, die stark zimtartig rochen, jedoch war die Menge viel zu gering, um eine weitere Untersuchung zu erlauben, doch ist das Eintreten dieser charakteristischen Reaktion ein weiterer Beweis für die Aldehydnatur des zu untersuchenden Körpers.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Oxydation des Aldehyds.

Von der Vermutung ausgehend, daß es sich um ein Furfurolderivat handle, wurde die Oxydation des Aldehyds nach der für diese Derivate von Hill und Jennings[1] gegebenen Methode ausgeführt.

Die Substanz wurde mit einem reichlichen Überschuß an frisch bereitetem Silberoxyd, das in Wasser suspendiert war, gemischt und allmählich bis zum Sieden erhitzt. Hierauf wurde eine konzentrierte Sodalösung hinzugefügt, um das Silber zu fällen, wieder aufgekocht, der Niederschlag abfiltriert, dann bis zu einem geringen Rest eingedampft, nochmals filtriert, mit Salzsäure angesäuert und mit Äther ausgezogen. Nach Verdunsten des Äthers hinterblieb eine kleine Menge eines weißen kristallinischen Rückstandes, der sich aus heißem Wasser, in welchem er leicht löslich war, in winzigen Nadeln umkristallisieren ließ. Der Schmelzpunkt, welcher exakt für das im Vakuum getrocknete Produkt bei 108° liegt, stimmt mit dem von Hill und Jennings für Methylbrenzschleimsäure gefundenen überein, ebenso ergibt die analoge Bildungsweise die Identität meines Produktes mit dieser Säure.

Bei energischerer Oxydation der ursprünglichen Substanz mit 3%iger Kaliumbichromatlösung + Schwefelsäure resultieren flüchtige Fettsäuren, unter ihnen vornehmlich Essigsäure, die leicht überdestilliert und durch ihr Silbersalz bestimmt werden konnte. Ich hatte also keinen Grund mehr zu zweifeln, daß der zweite Aldehyd mit 2, —5 Methylfurfurol identisch war. Die 5-Stellung des Methyls ergibt sich aus Maquenne's Ableitung des Methylfurfurol von Rhamnose, aus der es bekanntlich durch Destillation mit Schwefelsäure gewonnen wird und deren Konstitutionsbeweis durch Fischer und Tafel.

Durch die beschriebenen Versuche ist also festgestellt, daß die Holzsubstanz im wesentlichen ein Konglomerat von Vanillin, Methylfurfurol und Brenzkatechin ist. Es ist unschwer, nach diesem Befunde Czapek's qualitative Reaktionen seines

[1] Am. Chem. Journal *15*, 167.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

»Hadromal«, welches offenbar nichts anderes darstellte, als ein Gemenge, in welchem sich diese drei Substanzen befanden, auf die einzelnen Komponenten zu beziehen. Das Vanillin gibt die kirschrote Phloroglucinreaktion, die das Brenzkatechin nach Violett hinüberspielt, während eine Spur Methylfurfurol den Ton dunkler gestaltet. Der von Vanillin abweichende Geruch ist ebenfalls durch die Beimischungen erklärt. Die intensive Gelbfärbung mit Alkalien, die braunviolette Eisenreaktion, die ebenfalls als Hauptunterscheidungsmerkmale von Vanillin angeführt wurden, fallen offenbar dem Methylfurfurol zur Last, die intensive Reduktion von Silberlösungen auch dem Brenzkatechin. Die angeführten Färbungen sind übrigens als Mischfarben schwer auf Einzelsubstanzen zu beziehen. Es sei auch noch folgende merkwürdige Tatsache erwähnt: Czapek gibt an, daß Kochen des Holzes mit Sulfitflüssigkeit die chromogene Substanz zerstöre und gründet auch auf der Leichtzerstörbarkeit seiner Substanz einen Unterschied gegen das resistente Vanillin. Nun berichten Brown und Tollens[1] folgenden Versuch: Mais und Hollundermark wurde mit Sulfitflüssigkeit 4 Stunden auf 125° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde der Rückstand abgepreßt, gewaschen, zum Filtrat $CaCO_3$ zugesetzt, aufgekocht und filtriert. Das Filtrat war stark gefärbt, reduzierte Fehling'sche Lösung und gab intensiv die Phloroglucinprobe. Aus der eingedampften Flüssigkeit zog Äther kleine Mengen einer öligen Flüssigkeit und einer »wachsartigen« Substanz, welche die Verfasser für identisch mit »Hadromal« hielten. Daß Czapek wahrscheinlich das von mir analysierte Gemenge in Händen hatte, zeigt auch die Reaktion seines »Hadromal« mit Thymol-Salzsäure unter Zusatz von Kaliumchlorat, das mit diesen Reagenzien sich erst rotbraun, dann dottergelb färbt. Genau so verhält sich auch das Vanillin, wenn Kaliumchlorat in geringem Überschuß vorhanden ist. Auch die nahen Beziehungen, welche der genannte Autor zwischen seinem Produkt und Koniferylalkohol, ferner Eugenol auffand, deuten darauf hin. Die Zweifel, welche Czapek auf Grund einiger Reaktionen bezüglich eines Koniferingehaltes der verholzten Membrane äußert, veranlaßten

[1] Ber. der Deutschen chem. Ges., Bd. 2 (1902), p. 1464.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

mich, eine Reihe Vergleichsproben mit reinen Reagenzien (Merck) durchzuführen, welche folgendes ergaben:

Eine wässerige konzentrierte Koniferinlösung gibt mit Salzsäure (1·19 sp. G.) erst nach mehrstündigem Stehen eine merkliche blauviolette Färbung.

Auch mit Phenol erfolgt die Färbung erst nach einiger Zeit, wird aber dann sehr intensiv und es fällt ein violblauer Niederschlag. Mit dem Koniferinreagens von Molisch (Thymol-Salzsäure-Kaliumchlorat) erfolgt allerdings bei konzentrierten Lösungen ein rascher Umschlag von Blauviolett nach Blutigrot, doch kann der ursprüngliche blauviolette Ton nicht, wie Czapek meint, durch die Salzsäure bedingt sein, denn gerade bei Zusatz von nur einem Tropfen Säure entsteht die Violettfärbung und bei Hinzufügung weiterer Säure erfolgt plötzlich der Umschlag. Nimmt man die Lösungen von vornherein entsprechend verdünnt, so erfolgt niemals ein Umschlag nach Rot, sondern die blauviolette Färbung bleibt erhalten.

Die schließliche Entstehung von Rotorange bei dieser Reaktion (nach Czapek) ist meinen Erfahrungen gemäß auf die Wirkung des Kaliumchlorats zurückzuführen, denn man braucht dem Gemisch bloß etwas mehr von diesem Oxydans zuzusetzen, um sofort die genannte Farbe und im weiteren Verlaufe einen dottergelben Niederschlag zu erhalten. Es ist dies nichts anderes, als eine Vanillinreaktion, wie überhaupt die ganze Koniferinreaktion auf Bildung von etwas Vanillin beruht. Man kann dies leicht beobachten. Setzt man zu einer Koniferinlösung etwas kristallisiertes Phenol und fügt Salzsäure hinzu, so erfolgt die Bildung der blauvioletten Farbe nur sehr langsam, da hier der Luftsauerstoff die Oxydation zu vollziehen hat, schneller am Lichte. Setzt man aber etwas Kalichlorat zu, so tritt sofort die entsprechende Färbung ein infolge energischer Oxydation des Koniferin zu Vanillin, wobei es instruktiv ist, an einer gleichzeitig angesetzten Vanillinlösung die Reaktion mit Phenol-Salzsäure zu vergleichen. Am klarsten wird der Vorgang, wenn man statt Phenol das Phloroglucin nimmt. Bei Zusatz von einer Spur Kalichlorat entsteht sofort die bekannte Vanillin-Phloroglucinreaktion. Ist etwas zuviel des Oxydationsmittels zugegeben worden, so geht die Oxydation bei beiden

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

(Koniferin und Vanillin) über das Vanillin hinaus und die Farbe schlägt, wie erwähnt, in Rotorange, respektive Dottergelb um. Nimmt man dagegen Brenzkatechin, so erhält man augenblicklich eine grasgrüne Färbung. In stärkerer Konzentration jedoch blauviolett. Die meisten Autoren berichten, daß sich Holz mit konzentrierter Salzsäure gelb bis gelbgrün färbe. Nach meinen Erfahrungen gilt für den feinverteilten Zustand der wirksamen Substanzen in feinem Holzmehl, daß fast augenblicklich die Färbung mit Salzsäure grün ist und schließlich smaragdgrün wird, eine Farbe, die allerdings nach einigen Stunden gelblich wird und schließlich in Grau übergeht. Es sei übrigens erwähnt, daß sie durchaus bleibend gemacht werden kann, wenn man die Reaktion mit konzentrierter Bromwasserstoffsäure anstellt. Diese Farbe, welche von Gelbgrün beginnend über Dunkelgrün nach Gelb zurückgeht, möchte ich auf die Wirkung von Koniferin im Verein mit Methylfurfurol zurückführen, was folgender Versuch plausibel macht: Gewaschenes Holzmehl wurde in gleicher Menge in drei Eprouvetten verteilt. In der einen blieb es ohne Zusatz, in die zweite kam noch etwas festes Koniferin und in die dritte einige Tropfen verdünnte Methylfurfurollösung. Nun wurde in alle drei die gleiche Menge Salzsäure geschüttet. Nr. 1 gab die normale Übergangsfarbe von Gelb nach Grün, Nr. 2 wurde gelblich, dann rötlich und schließlich violett, was jedenfalls auf die Gegenwart des Phenols (Brenzkatechin) zurückzuführen ist; Nr. 3 wurde augenblicklich smaragdgrün und im weiteren Verlaufe schwärzlichgrün. Es scheint also beim Versetzen von Holz mit Salzsäure zuerst die Wirkung des Koniferin (gelb) einzutreten, vielleicht weil es frei in der Membran vorhanden, hierauf, wenn die Salzsäure ihre hydrolysierende Tätigkeit entsprechend durchgeführt hat, die Reaktion des Methylfurfurol (grün), eine Farbe, die das Gelb des Koniferin deckt, die aber als unbeständig, bald wieder der ersteren weicht.

Bei dieser Gelegenheit seien ein paar Worte über die Unverläßlichkeit von Farbenreaktionen gesprochen. Speziell bezüglich der Holzreaktion wurde bisher auf die An- oder Abwesenheit dieser oder jener Substanzen fast nur aus dem Auftreten oder Ausbleiben gewisser Farben oder gar Nuancen

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

geschlossen. Nun hängt aber die Farbe wie kaum etwas anderes von Konzentration und den Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wird, ab. Beim Koniferin sahen wir, daß das Auftreten von Rot oder Blau durch ganz geringe Bedingungsverschiedenheiten herbeigeführt werden kann.

Nun sind die Verhältnisse, wie sie in der verholzten Membran existieren, in der Eprouvette schlechterdings nicht nachzuahmen, da wir weder über die quantitativen Proportionen der von mir aufgefundenen Substanzen daselbst, noch auch über den Umstand orientiert sind, ob sich in allen Hölzern unter allen Umständen dieselben Körper bilden, denn es ist sehr wohl denkbar, daß unter verschiedenen Lebensbedingungen in verschiedenen verholzten Membranen auch Verwandte der von mir konstatierten Körper entstehen könnten, daß der eine fehlen, der andere durch ein Homologes ersetzt sein kann. Tatsächlich sehen wir auch die Phloroglucinreaktion durchaus nicht stets mit derselben Nuance eintreten. Bald ist sie rein vanillinähnlich, bald kirschrot, bald violett. Stellt man z. B. Vergleichsreaktionen mit Vanillin-Phloroglucin an, so muß man es stets so einrichten, daß die Substanzen an der Wandung der Eprouvette herabfließen. Denn nicht der Farbenton der Mischung in der Eprouvette ist maßgebend, sondern die Farbe am Eprouvettenrand oder an der Wandung und diese weicht oft erheblich von jener der Flüssigkeit ab. Stellt man beispielsweise die Koniferinreaktion auf einer Tonplatte an, so erscheint stets die blaugrüne Farbe und niemals die rote Färbung, die bei großer Konzentration in der Eprouvette zu beobachten ist. Am besten stellt man annähernd die natürlichen Verhältnisse im Holze bei Vergleichen künstlich her, wenn man ein Stückchen reine Zellulose (Baumwolle) am Uhrglas mit den Lösungen der gefundenen Substanzen: Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkatechin tränkt, mit Salzsäure versetzt und am Wasserbade zur Trockene bringt. Bei sorgfältigem Arbeiten erhält man genau die gleichen Nuancen wie bei Holz.

Metoxylbestimmung der Holzsubstanz.

Um annähernd die Menge des Vanillin zu erfahren, welches die Holzsubstanz enthält, führte ich eine Metoxyl-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

bestimmung derselben aus. Der Versuch wurde mit dem von Benedikt und Grüssner für die Zeisel'sche Metoxylbestimmung modifizierten Apparate angestellt und genau nach Zeisel's Vorschrift für diese Bestimmung mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewichte 1·7 durchgeführt. Da die Substanz leicht unter dem Einflusse der Jodwasserstoffsäure verharzt, wodurch infolge Einhüllung unangegriffener Substanz die Jodmethylabspaltung teilweise verhindert werden kann,[1] wurden derselben nach Herzig's[2] Methode acht Volumprozente Essigsäureanhydrid hinzugefügt. Es muß ferner bemerkt werden, daß die Substanz absolut trocken für die Bestimmung verwendet werden muß, da schon geringe Alkoholspuren zu hohe Zahlen resultieren lassen. Die erhaltenen Daten sind folgende:

0·2040 *g* Substanz lieferten 0·1573 *g* AgJ, entsprechend 0·01004 *g* CH_3.
0·2486 *g* Substanz lieferten 0·1851 *g* AgJ, entsprechend 0·0118 *g* CH_3,
0·3005 *g* Substanz lieferten 0·2187 *g* AgJ, entsprechend 0·0139 *g* CH_3.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $C_8H_8O_3$
	I.	II.	III.	
CH_3	4·9	4·8	4·6	10·0

Demnach wäre, wenn man aus den gefundenen Ziffern den Mittelwert nimmt, die Menge des in der Holzsubstanz befindlichen Vanillin, als einziger methylliefernder Substanz, mit 48% der Holzsubstanz anzunehmen. Die Methylzahl der Holzsubstanz (Menge des abspaltbaren Methyl ausgedrückt in Zehntelprozenten) wäre demnach 48. Diese Zahl stimmt annähernd mit der von Benedikt und Bamberger[3] für das reine »Lignin« hypothetisch angenommenen Zahl 52·9

[1] Hans Meyer, Analyse und Konstitutionsbestimmung organ. Verb. (J. Springer, Berlin 1903) p. 494.

[2] M. 9, 544 (1898), ferner Pomeranz M. 12, 383 (1891).

[3] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien 1891, 292.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

überein, welche aus dem von Schulze für die Eiche gefundenen Ligningehalt und der von den genannten Forschern für Eichenholz bestimmten Methylzahl kombiniert worden war.

Untersuchung des Harzes.

Der Alkohol, welcher zum Extrahieren des Holzes in der Vorbehandlung verwendet worden war, zeigte, zumal nach dem ersten Auskochen, tiefgelbe Farbe, welche von dem gelösten Harz herrührt. Wurde der Alkohol abdestilliert, so hinterblieb die Harzmasse, welche auf dem Wasserbad eingedampft und schließlich über kleiner Flamme in der Porzellanschale von den letzten Alkoholspuren befreit werden konnte. Wurde nun ein winziger Splitter der beim Erkalten spröden Masse in der Eprouvette mit wenig Alkohol gelöst und sodann mit dem Phloroglucinreagens behandelt, so trat die bekannte Färbung sehr intensiv ein. Daß diese Reaktion nicht nur auf Rechnung von durch Alkohol aus dem Holz extrahierbarer freien Holzsubstanz, sondern auf der Wirkung von im Harz selbst eingeschlossenen chromogenen Körpern zu setzen ist, zeigte ein Parallelversuch mit dem Überwallungsharz verschiedener Koniferen, welches stets die Reaktion ziemlich stark, wenn auch nicht so intensiv zeigt, wie das durch Alkohol ausgezogene Harz. Gereinigtes Kolophonium zeigt die Reaktion nicht. Die überraschend intensive Färbung mit Phloroglucin ließ die Gewinnung der Holzsubstanz aus dem Harz verlockend erscheinen, doch haben meine diesbezüglichen Versuche bisher noch zu keinem befriedigenden Ergebnis geführt. Die Trennung des Harzes von der chromogenen Substanz durch Darstellung der Harzseifen mittels Natronlauge und Fällung mit Chlorcalcium erwies sich als schwer durchführbar, da der Rückstand immer wieder die Phloroglucinreaktion gab, offenbar infolge Mitgehens des Vanillinnatronsalzes. Mit konzentrierter Salzsäure digeriert, wird das Harz zunächst gelb und dann grün wie Holz selbst. Die Salzsäure nimmt aus dem Harz einen Körper auf, der sich mit Äther extrahieren läßt und beim Abdunsten desselben als weiße Substanz zurückbleibt, welche die Phloroglucinreaktion mit vanillinähnlicher Nuance gibt, während die entsprechende

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Färbung bei Harz violetter ausfällt. Ich behalte mir die Weiterführung der einschlägigen Versuche vor.

Wenn die Intensität der Phloroglucinfärbung einen Schluß gestattet, so ist nach dem Extrahieren des Harzes aus dem Holze mindestens die Hälfte der farbgebenden Holzsubstanz mitentfernt worden. Der Umstand, daß das Harz die Holzsubstanz so zähe und in verhältnismäßig großer Quantität in sich schließt, liefert auch eine plausible Erklärung für das Phänomen, daß selbst in den winzigsten Holzsplittern, wo doch nur eine äußerst geringe Spur Holzsubstanz vermutet werden kann, die Phloroglucinreaktion noch auftritt, so daß bekanntlich mit ihr Holzelemente im Papier nachgewiesen werden. Es ist eben das Harz, welches, ein förmliches Reservoir für die Holzsubstanz, durch zähes Umhüllen der Holzfaser auch die Quantität der chromogenen Substanz relativ stark vermehrt. Tatsächlich kann man noch in mehrfach gewaschenem Holz das Vorhandensein von Harz durch die Storch-Morawski'sche Reaktion nachweisen. Im übrigen erwähnt schon v. Höhnel in seiner Arbeit über das Koniferin, daß die verholzten Zellmembranen ein außerordentliches Anziehungsvermögen zu gewissen in Lösung befindlichen Körpern besitzen und führt dieses Vermögen auf Flächenanziehung, wie bei der Holzkohle zurück. Das konstante Vorkommen fremder Körper in der verholzten Membran hat ja bekanntlich Wiesner[1] zuerst durch ihr Verhalten gegen Kaliumpermanganat gezeigt. Wie zähe diese Substanzen an den Membranen haften, beweist auch die oben erwähnte Tatsache, daß noch im ausgewaschenen Zellstoff, also nach mannigfachen, sehr energischen Operationen, sich der Geruch nach Vanillin bemerkbar macht. Wahrscheinlich stehen die in der Holzsubstanz gefundenen Körper auch in genetischem Zusammenhang mit dem Harz, indem von diesem vielleicht Atomgruppen zu deren Aufbau geliefert werden, oder indem jene in harzige Substanzen übergehen. Berichten doch z. B. Hlasiwetz und Barth[2] über die

---

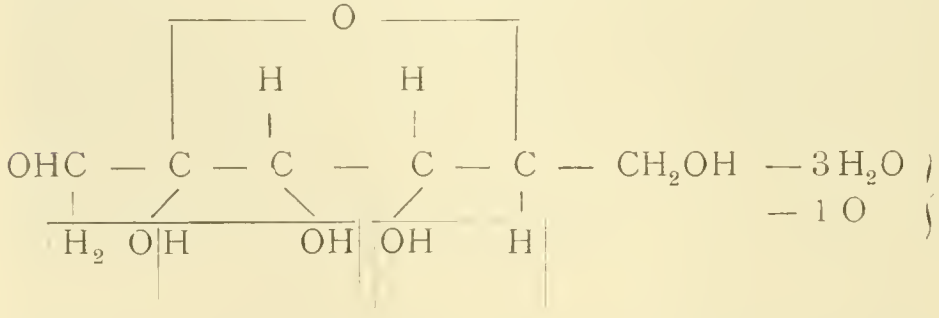
[1] Zerstörung der Hölzer und der Atmosphäre. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss.. Wien, 49. Bd., I., 1864, p. 61.

[2] Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wiss., Wien, Bd. 52, II., p. 483.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Synthese eines Harzes aus Benzaldehyd mittels Phosphorsäure, welches sich als identisch mit Benzoëharz erwies. Die Bischoff-Nastvogel'sche Formel für Sylvinsäure, aus der das Kolophonium im wesentlichen besteht, mit ihren Benzolkomplexen und doppelten Bindungen läßt diese Anschauung als durchaus möglich erscheinen. Ihre Verwandtschaft mit den aromatischen Verbindungen dokumentieren die Harze durch ihren Übergang in aromatische Kohlenwasserstoffe beim Destillieren mit Zinkstaub und durch die Bildung von Dioxy- und Trioxybenzolen durch Behandlung mit schmelzendem Kali.

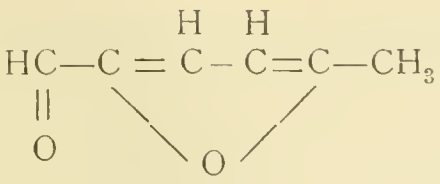
Über die Entstehung der die Holzsubstanz bildenden Körper läßt sich heute schwerlich etwas aussagen, doch spricht sehr vieles dafür, daß sie der Zellulose entstammen. Für das Methylfurfurol wenigstens kann das heute mit einiger Bestimmtheit ausgesprochen werden, nachdem es Fenton und Gostling[1] gelungen ist, dasselbe in einfacher Weise aus der Zellulose selbst darzustellen. Die genannten Autoren behandelten Ketohexosen (Laevulose), Zellulose (Filtrierpapier) mit einer gesättigten ätherischen Lösung von Bromwasserstoff und erhielten so die Kristalle eines Körpers, welcher ammoniakalische Silberlösung sowie Fehling'sche Lösung reduzierte, die sonstigen Aldehydreaktionen zeigte und sich in Kalilauge mit tieforangeroter Farbe löste, mit Anilinacetat zuerst gelblich, dann dunkelorange färbte und sich als ein in der Methylgruppe bromiertes Methylfurfurol erwies, so wie ich es als Bestandteil der Holzsubstanz nachgewiesen habe. Die Verfasser leiten es von der Laevulose, für welche sie die Tollens'sche Laktonformel annehmen, in folgender Weise ab:



Laevulose

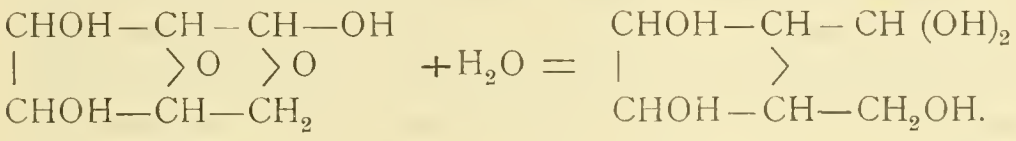
[1] Journal of chemical Society 1899, 423; 1901, 811.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum



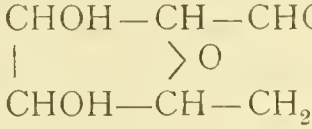
Methylfurfurol

Das Derivieren des Methylfurfurol aus der Zellulose hat man sich wohl nach Prof. A. Green (Leeds)[1] etwa in folgender Weise vorzustellen. Die nachstehende Formel für Zellulose als inneres Anhydrid der Glukose ergibt sich aus den Beziehungen der Oxyzellulose zur Isozuckersäure. (Tollens-Faber).

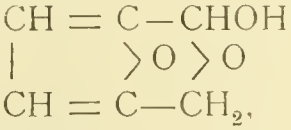


Zellulose

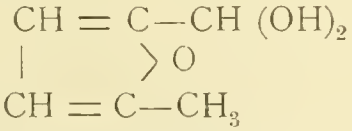
Dieses geht durch Wasserabspaltung über in:



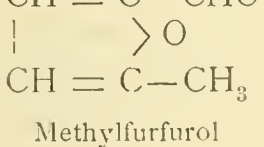
Dieses durch Hydratation in:



woraus durch Reduktion:



und nachfolgende Wasserabspaltung endlich



Methylfurfurol

entsteht.

---

[1] Zeitschr. f. Färberei und Textilchemie III., 6, 1904.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Da das Methylfurfurol einen wesentlichen Bestandteil der Holzsubstanz ausmacht, ist seine Herleitung und Entstehung aus der Zellulose von größter Wichtigkeit. Stärke und Dextrin geben kein oder nur sehr wenig Methylfurfurol nach den Untersuchungen von Fenton und Gostling, dagegen Zellulose 33%, so daß wohl der Schluß gerechtfertigt ist, daß die letztere, nicht aber Stärke und Dextrin die Gruppen enthalten, welche wie bei der Laevulose die Bildung von Methylfurfurol ermöglichen. Die Ansicht, welche aus physiologischen Gründen bisher vielfach gegolten hat, daß Zellulose gleichsam als Analogon der Stärke angenommen werden kann, wird durch das Vorgesagte erschüttert. Es darf nicht übersehen werden, daß vielmehr die Ketosen es sind, die im Pflanzenleben als Baumaterial für die Holzsubstanz eine hervorragende Rolle spielen. Ob das Vanillin, respektive das Glukosid, aus welchem es entstehen dürfte, das Koniferin, aus dem Zellstoff hervorgeht, ist noch fraglich. Wahrscheinlich sind dann auch noch andere Körper an seiner Bildung beteiligt. Daß eine Ringschließung im Sinne der aromatischen Verbindungen bei Zellulose möglich ist, zeigt die Entstehung von Brenzkatechin bei der trockenen Destillation derselben. Es wäre heute müßig diesbezügliche Formeln aufstellen zu wollen, doch sind nach dieser Richtung Untersuchungen im Gang.

Die Darstellung des Methylfurfurol aus der Zellulose und die Wahrscheinlichkeit, daß auch die übrigen der Holzsubstanz angehörigen Körper der Zellulose ihre Entstehung verdanken, ist eine neue Stütze für die wertvollen Wiesner'schen Reaktionen auf Holzsubstanz als Nachweis der Verholzung, denn es ist dann evident, daß die Komponenten der Holzsubstanz sich nur dort bilden können, wo das Vorhandensein von Zellulosemembran die Vorbedingung für ihre Bildung bietet.

Welche Rolle die Bestandteile der Holzsubstanz im Leben der Pflanze spielen, ob sie trotz ihrer geringen Menge von wesentlichem Einfluß auf die Festigkeit und Tragfähigkeit von Stamm und Ästen sind, oder ob sie, wie ja ihr chemischer Charakter nahelegt, eine desinfektorische Wirkung üben, bleibe hier unerörtert.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die Mäule'sche Reaktion.

Eine Reaktion auf Holzsubstanz hat Mäule[1] angegeben. Dieser Autor behandelte Schnitte ungefähr 5 Minuten mit 1 prozentiger Kaliumpermanganatlösung und legte sie nach dem Abspülen in Wasser in verdünnte Salzsäure bis zum Verschwinden des gebildeten Braunsteins. Mit konzentriertem Ammoniak betupft (er hielt sie über eine offene Ammoniakflasche, so daß sie von den Dämpfen getroffen wurden), zeigte die verholzte Membran intensiv rotbraune Färbung. Der Umstand, daß mit Hydroxylamin nach Seliwanow behandeltes Holz die Reaktion trotzdem gab, während bekanntlich in diesem Falle die Phloroglucin-Salzsäurereaktion nicht mehr eintritt, ließ Mäule vermuten, daß seine Reaktion sich nicht auf den durch Phloroglucin nachweisbaren Körper der Holzsubstanz beziehen könne. Er zeigte ferner, daß er durch längere Einwirkung von Permanganat diesen Körper und mit ihm die Phloroglucinreaktion allmählich und schließlich vollständig zerstöre, während die Ammoniakreaktion umso intensiver wird. Es wurde späterhin konstatiert, daß nicht nur Permanganat, sondern auch Behandlung mit Chromsäure, Kaliumchlorat und Salpetersäure die Reaktion einleiten könne, jedoch die Anschauung, daß es sich hier um ganz neue Körper der Holzsubstanz handle, die jedenfalls verschieden seien von den die Phloroglucinreaktion bedingenden, blieb erhalten.

Mit der Mäule'schen und der Wiesner'schen Phloroglucinreaktion stellte nun F. C. v. Faber[2] vergleichende Versuche an. Er fand, daß bei den Nadeln von Pinus Mughus Scop. sich mit dem Phloroglucinreagens der Holzteil, das Verbindungsgewebe des doppelten Gefäßbündels, ferner die Verdickungsschichten der Epidermiszellen auf der nach innen liegenden Seite und schließlich, wenn auch nur ganz schwach, die Mesophyllwände und die in das Innere derselben einspringenden Zapfen rot färbten. Mit dem Mäule'schen Reagens trat die ent-

[1] Das Verhalten verholzter Membranen gegen $KMnO_4$, eine Holzreaktion, Fünfstück's Beiträge zur wissenschaftl. Botanik, Bd. IV (1900), p. 166.

[2] Zur Verholzungsfrage. Ber. d. Deutschen bot. Ges. XXII, 177 (1904).

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

sprechende Färbung bei allen genannten Teilen ein bis auf die Mesophyllwände und Zapfen, die ungefärbt blieben. Ähnlich waren die Versuche bei Boehmeria platyphylla. Daß die Mäulesche Reaktion dort auftritt, wo die Phloroglucinreaktion negatives Resultat gibt, scheint nicht sicher zu stehn. Faber kommt durch die beschriebenen Versuche zu dem Schluß, daß die Mäule'sche Reaktion zur Konstatierung von Verholzung verläßlicher sei als die Phloroglucinprobe, da erstere nie bei evidenter Verholzung versage, letztere aber auch dort noch auftrete, wo aus anatomischen Gründen Verholzung nicht anzunehmen sei, wie bei den parenchymartigen Mesophyllwänden von Pinus Mughus, oder den Bastfasern von Boehmeria, Fälle, in denen dann die Mäule'sche Reaktion negativ ausfalle.

Daß diese Schlüsse unberechtigt sind, liegt auf der Hand. Vor allem ist nicht einzusehen, warum die Substrate der beiden Reaktionen verschieden sein sollen. Das Permanganat oder andere Oxydanzien, mit denen die Mäule'sche Reaktion ausgeführt wird, gehören zu den stärkst oxydierenden Agenzien, die wir besitzen. Daß durch solche Mittel die Körper, welche nach meinen Untersuchungen die Holzsubstanz bilden, nicht angegriffen werden sollten, kann nicht wohl angenommen werden. Mit Hydroxylamin getränktes Holz gibt die Phloroglucinreaktion nicht mehr, da die wesentliche Aldehydgruppe in die Oximgruppe verwandelt ist. Durch die Wirkung von Oxydationsmitteln und Salzsäure wird sie jedenfalls gespalten, so daß die Ammoniakfärbung mit dem Umwandlungsprodukte eintreten kann.

Es ist das aber durchaus kein Beweis, daß wir es da mit einem andern Körper zu tun haben. Ebensowenig stichhältig ist der Beweis, daß die Mäule'sche Reaktion dann intensiv eintritt, wenn durch längere Einwirkung des Permanganats das Substrat der Phloroglucinprobe »zerstört« ist. Im Gegenteile, durch die längere Einwirkung des Oxydans wird es allmählich und schließlich vollständig oxydiert und die Oxydationsprodukte liefern dann die Ammoniakprobe. Was die Empfindlichkeit der beiden Proben anlangt, möchte ich auf Grund des Vorgesagten im Gegenteil behaupten, daß die Wiesner'sche die bei weitem genauere ist. Denn durch die Oxydation erfolgt eine teilweise

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Zerspaltung des Moleküls und so Verminderung der farbgebenden Substanz. Ist die Holzsubstanz nun von vornherein nur in Spuren vorhanden, wie aus der schwachen Phloroglucinfärbung des Mesophylls bei den Nadeln von Pinus Mughus geschlossen werden darf, so bleibt offenbar nach der Einwirkung des Permanganats zu wenig Substanz für den Eintritt der Ammoniakfärbung zurück.

Meine diesbezüglichen Versuche haben noch kein abschließendes Resultat gezeitigt, doch konnte ich folgendes konstatieren:

Wenn man Vanillin mit einem geringen Überschusse einer einprozentigen Kaliumpermanganatlösung behandelt, hierauf Salzsäure bis zur Beendigung der Chlorentwicklung, respektive eintretenden Entfärbung oder schwach Gelbfärbung zusetzt und dann sehr vorsichtig unter fortwährender Kühlung und Zuhilfenahme eines roten Lackmuspapieres Ammoniak hinzufügt, bis die Lösung gerade anfängt alkalische Reaktion zu zeigen, so beobachtet man in diesem Moment einen plötzlichen Umschlag der fast farblosen Flüssigkeit nach Purpurrot. Diese Färbung bleibt, wenn ein geringer Ammoniaküberschuß angewendet wurde, unbegrenzt lange erhalten.

Der Versuch in derselben Anordnung mit Methylfurfurol angestellt, gibt einen ganz ähnlichen Effekt, nur muß die entstehende Färbung mehr braunrot genannt werden In beiden Fällen bildet sich ein Niederschlag von Manganoxydhydrat, der abfiltriert werden muß.

Koniferin liefert mit Kaliumpermanganat, ganz nach Vorschrift Tiemanns[1] für die Darstellung von Vanillinsäure behandelt, sofort einen voluminösen Niederschlag von Braunstein. Auf Zugabe von Salzsäure treten dieselben Erscheinungen auf wie in den vorgenannten Fällen, beim Kochen wird die Lösung hellgelb und nimmt mit Ammoniak eine purpurrote Farbe an.

Brenzkatechin wird durch einprozentiges Permanganat kaum verändert und gibt mit Ammoniak auch keine Färbung.

[1] Ber. d. Deutschen chem. Ges. Bd. VIII, 512.

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

Die nach meinem Verfahren aus Holz gewonnene »Holzsubstanz« gibt, analog behandelt, mit Ammoniak ganz ähnliche Reaktion wie Vanillin und Koniferin.

Es muß erwähnt werden, daß die Farben im Kolben allerdings oft anders nuanciert sind, als sie sich auf den Schnitten präsentieren, doch kann ich diesbezüglich nur auf meine früheren Bemerkungen über die Unzuverlässigkeit von Identifizierungen mittels Farbenreaktionen verweisen. Es ist auch nicht ausgeschlossen, daß wenigstens bei der Ausführung der Versuche mit Permanganat das durch Ammoniak gefällte Manganoxydhydrat die Farbe der Schnitte nach Braun hinüberzuspielen vermag.

Die angegebenen Vorversuche sollen hier überhaupt nur einfach registriert werden; Schlußfolgerungen können erst nach Durchführung eingehenderer Versuche gemacht werden.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit sind, in Kürze zusammengefaßt, folgende:

1. Die von Wiesner entdeckten Reaktionen auf Holzsubstanz, nämlich die Gelbfärbung mit Anilinsalzen und Rotfärbung mit Phloroglucin-Salzsäure, sowie die Färbungen mittels andrer Phenole sind Färbungen, welche die genannten Körper durch Zusammentreten mit den Bestandteilen der Holzsubstanz bilden, wobei die Salzsäure vermittelnd wirkt.

2. Die Holzsubstanz ist nach meinen Untersuchungen kein chemisches Individuum, sondern besteht vornehmlich aus Vanillin, Methylfurfurol und Brenzkatechin, ferner Koniferin, welche zum Teil mit der Zellulose der Membran in ätherartiger Bindung stehn, zum Teil im Harz aufgenommen sind und zum geringsten Teile frei sich in der Membran finden.

3. Die ätherartige Bindung ist durch Hydrolyse mittels verdünnter Säuren oder Alkalien zu lösen. Da aber durch dieses Verfahren Furfurol aus den Pentosen des Holzes gebildet und durch die harzartigen Verbindungen dieses Produktes die Holzsubstanz derart eingehüllt wird, daß eine Reinigung unmöglich erscheint, mußte ein Verfahren verwendet werden, welches diese Übelstände größtenteils vermeidet. Dieses wurde in der Anwendung von Wasser bei 180° im geschlossenen, luft-

Download from The Biodiversity Heritage Library http://www.biodiversitylibrary.org/; www.biologiezentrum

leeren Raum oder in der Behandlung des Holzes mit dem elektrischen Strom in der Wärme gefunden.

4. Das Auftreten kleiner Mengen von Koniferin, welche nach Tiemann und Haarmann, ferner v. Höhnel im Holz vorkommen und die Ursache der blauen Färbung mit Phenol-Salzsäure-chlorsaurem Kali bilden, konnte mit großer Wahrscheinlichkeit bestätigt werden.

5. Das Vanillin konnte auch in der Sulfitablauge der Zellulosefabrikation nachgewiesen werden.

6. Die Grünfärbung des Holzes mit konzentrierter Salzsäure (oder besser Bromwasserstoffsäure) ist höchstwahrscheinlich dem Methylfurfurol in Verbindung mit dem Koniferin zuzuschreiben.

7. Die Intensität der Färbungen mit den Holzreagenzien, auch wenn nur die geringsten Spuren von Holzsubstanz vorhanden sind, erklärt sich einerseits aus der Emfindlichkeit der Phenolfarbstoffe überhaupt, andrerseits aus der außerordentlich feinen Verteilung dieser Substanzen durch das Harz, schließlich aus der Fähigkeit der Zellulose, eingedrungene Substanzen mit äußerster Zähigkeit festzuhalten.

8. Die mittlere Methylzahl der Holzsubstanz ist 48.

9. Die Möglichkeit einfacher Darstellung von Methylfurfurol und Brenzkatechin aus der Zellulose sowie der Umstand, daß nichts gegen die gleiche Provenienz auch des Vanillin in der verholzten Membran spricht, machen die Entstehung der Holzsubstanzen aus der Zellulose sehr wahrscheinlich. Die Wiesner'schen Reaktionen sind somit untrügliche Kennzeichen für Verholzung.

10. Der Begriff »Hadromal« als Bezeichnung des chromogenen Körpers der Holzsubstanz ist als Individualbegriff zu streichen und wäre höchstens als Kollektivname für die von mir konstatierten Bestandteile der Holzsubstanz: Vanillin, Methylfurfurol, Brenzkatechin aufzufassen.

11. Die sogenannte Mäule'sche Reaktion auf Holzsubstanz bezieht sich, soweit die Untersuchung bis heute geführt wurde, auf dieselben Körper, die auch mit den Wiesner'schen Reagenzien in Aktion treten.